

Application News

Liquid Chromatograph Mass Spectrometer, LCMS™-8050

화장품 중 과불화화합물(PFAS) 분석

No. SSK-LCMS-2102

Analysis of Polyfluoroalkyl substances (PFAS) in Cosmetics using LC-MS/MS

◆ 서론

과불화화합물 (PFAS, Per- and Polyfluoroalkyl substances)은 PFOA, PFOS, GenX 및 기타 여러 화학 물질을 포함하는 인공 화학 물질 그룹이다. 과불화화합물은 1940년대부터 미국을 비롯한 전 세계 다양한 산업 분야에서 제조 및 사용되었다. 대표적인 과불화화합물인 PFOA 및 PFOS는 가장 광범위하게 생산되고 연구되었으며, 소방용품 및 코팅된 직물, 카펫, 조리기구와 같은 소비재, 식품 포장 등에 널리 사용되었다.^[1] <그림 1>

과불화화합물은 잘 분해되지 않는 특성 때문에 한 번 환경에 노출되면 수 백 년간 남게 되어 환경 오염의 원인이 되기도 한다. 또한 인체를 비롯한 생물체에 장기적으로 축적될 경우, 암 등을 유발할 가능성이 있는 것으로 보고되고 있어 이에 대한 관심이 증가하고 있다.^[2] 잠재적으로 유독한 화학 물질인 과불화화합물은 물에 대한 저항과 지속성을 증가시키기 위해 화장품에 사용되기도 하는데, 국내 및 미국과 캐나다 등에서 생산, 유통되는 마스크라, 립스틱, 파운데이션 등에서 과불화화합물이 발견되었다는 보고가 나오기도 하였다.^[3] 그 결과로 국내 및 미국, 유럽 등에서는 화장품 중 과불화화합물의 규제 움직임이 일어나고 있다.

이에 이 뉴스레터에서는 화장품 중 과불화화합물을 평가하기 위해 LC-MS/MS를 이용한 분석법을 소개하고자 한다.

◆ 분석방법

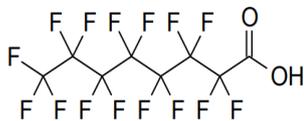
이 분석은 화장품 중 자외선 차단제, 립 메이크업, 파우더/팩트, 파운데이션, 그 외 메이크업 제품에 대한 16종의 과불화화합물 및 내부표준물질 9 종에 대한 것으로, 각 성분에 대한 기기 분석 조건 및 MRM 조건은 표 1과 표 2에 나타내었다.

표 1. LC-MS/MS 분석 조건

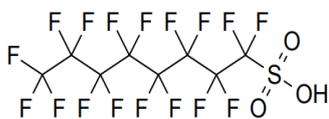
Liquid Chromatography	
System	: Nexera X3
Column	: ACE5 C18-PFP (150 mm × 2.1 mm I.D., 5 μm)
Mobile phase A	: 20 mM ammonium acetate in water
Mobile phase B	: Acetonitrile
Flow rate	: 0.4 mL/min
Column temp.	: 40 °C
Injection volume	: 5 μL
Gradient (min)	: 25 %B (0.0-1.0 min) - 45 %B (3.0 min) - 80 %B (14 min) - 98 %B (14.1-17.0 min) - 25 %B (17.1-20.0 min)
Mass spectrometry	
System	: LCMS-8050
Interface	: Electrospray (ESI), Negative
Nebulizing gas	: 3 L/min
Drying gas	: 5 L/min
Heating gas	: 10 L/min
Interface temp.	: 300 °C
Desolvation line temp.	: 100 °C
Heat block temp.	: 200 °C

표 2. MRM (Multiple Reaction Monitoring) 조건

Target compound				Internal STD		
Name	Q1 m/z	Q3 m/z (1)	Q3 m/z (2)	Name	Q1 m/z	Q3 m/z
PFPeA	263	219	-	MPFHxA	315	270
PFHxA	313	269	119			
PFHpA	363	319	169			
L-PFBS	299	80	99	M3PFBS	302	99
PFOA	413	369	169	MPFOA	417	372
L-PFHxS	399	80	99	MPFHxS	403	103
PFNA	463	419	219	MPFNA	468	423
PFDA	513	469	219	MPFDA	515	470
L-PFOS	499	80	99	MPFOS	503	80
L-PFDS	599	80	99			
PFUdA	563	519	319	MPFDoA	615	570
PFDoA	613	569	169			
PFTTrDA	663	619	169			
PFTeDA	713	669	169			
PFHxDA	813	769	169			
PFODA	913	869	269			



과불화옥탄산
(PFOA, Perfluorooctanoic acid)



과불화옥탄술폰산
(PFOS, Perfluorooctanesulfonic acid)

그림 1. 대표적인 과불화화합물의 화학구조

◆ 시료 전처리 방법

화장품 시료는 추출 및 정제하여 전처리를 진행하였다. 검량선 작성 및 회수율 평가를 위한 시료는 시중에 유통 중인 선크림 제품에 표준품을 첨가하여 준비한 후, 그림 2와 같이 전처리를 진행하였다.^[3]

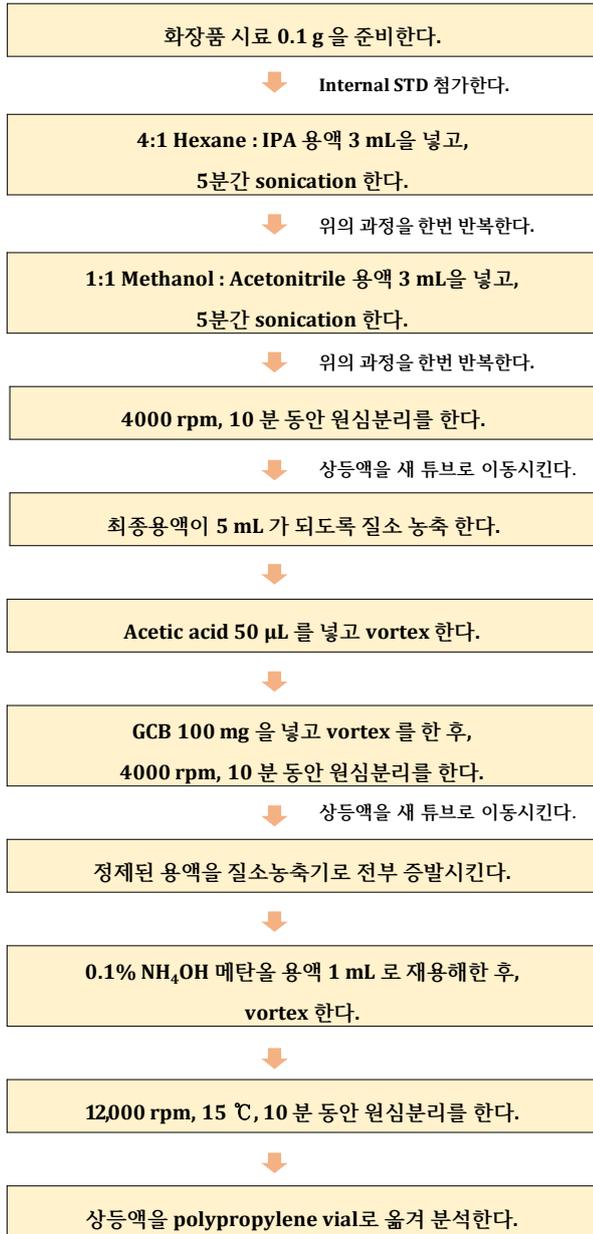


그림 2. 화장품 시료 전처리 방법

◆ 시험결과

1) MS Chromatogram

과불화화합물 16종을 C18-PFP 컬럼을 이용하여 분석하였으며, 크로마토그램을 그림 3에 나타내었다.

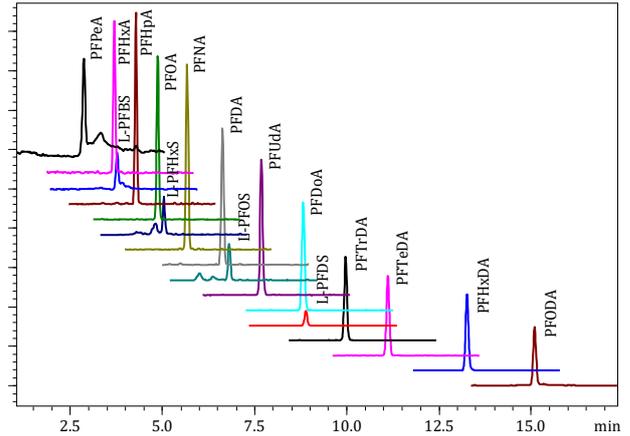


그림 3. 과불화화합물 16종의 크로마토그램 (10 ng/mL)

2) 검량선

검량선 작성을 위한 표준용액은 (1 - 40) ng/mL 농도가 되도록 조제 한 다음 그림 2와 같이 전처리하여 준비하였다. 과불화화합물 16종에 대한 검정곡선의 결정계수(r^2)는 0.99 이상으로 우수한 직선성을 보였다.

3) 첨가회수율 평가

첨가회수율을 평가용 시료는 선크림 시료에 저농도 (40 ng/g)와 고농도 (180 ng/g) 각각 3개씩 준비하여 분석하였다. 평균 회수율은 70 % - 120 % 이내로 양호하게 측정되었다 <표 3>.

4) 검출한계

화장품 시료에 과불화화합물 표준물질 16 종을 10 ng/g 수준이 되도록 첨가한 후 전처리하여 준비하였다. 이 시료를 7번 반복 분석한 결과에 3.14를 곱하여 산출하였으며, 검출한계는 (1 - 7) ng/g 수준으로 확인되었다 <표 3>.

표 3. 밸리데이션 결과

성분	머무름 시간 (min)	r ²	회수율 (%), 선크림 시료 (n=3)		검출한계 (ng/g) (10 ng/g, n=7)
			저농도 (40 ng/g)	고농도 (180 ng/g)	
PFPeA	2.86	0.991	88	104	2.4
PFHxA	3.69	0.997	119	100	4.3
L-PFBS	3.76	0.995	94	99	6.7
PFHpA	4.27	0.999	101	111	2.7
PFOA	4.87	1.000	92	101	3.3
L-PFHxS	5.03	0.994	88	98	7.1
PFNA	5.66	0.997	84	100	2.5
PFDA	6.62	0.999	88	92	1.8
L-PFOS	6.80	0.993	74	97	5.3
PFUdA	7.68	0.999	94	103	2.5
PFDoA	8.80	0.999	85	97	2.5
L-PFDS	8.88	0.998	87	109	4.5
PFTTrDA	9.96	0.999	71	77	1.2
PFTeDA	11.10	0.999	71	71	1.3
PFHxDA	13.25	1.000	88	85	1.2
PFODA	15.09	0.999	89	97	1.4

◆ 결론

시마즈 Nexera X3 및 LCMS-8050을 이용하여 화장품 시료 중 과불화화합물 16종 및 내부표준물질 9종을 동시 분석하였다. 전성분에 대해서 검정곡선의 결정계수는 r²>0.99 이상으로 나타났으며, 회수율은 (70 - 120) % 이내로 측정되었다. 검출한계는 성분에 따라 (1 - 7) ng/g 수준으로 확인되었다.

◆ 참고문헌

- [1] EPA, Basic information on PFAS (<https://www.epa.gov/pfas/basic-information-pfas>)
- [2] Analytical trend of perfluorinated compounds in environmental and biota samples, ANALYTICAL SCIENCE & TECHNOLOGY Vol. 23, No.4, 331-346, 2010
- [3] Fluorinated Compounds in North American Cosmetics, Environ. Sci. Technol. Lett. 2021, 8, 7, 538-544



SHIMADZU Scientific Korea Corp.
www.shimadzu.co.kr

For Research Use Only. Not for use in diagnostic procedures. Not available in the USA, Canada, and China. This publication may contain references to products that are not available in your country. Please contact us to check the availability of these products in your country.

The content of this publication shall not be reproduced, altered or sold for any commercial purpose without the written approval of Shimadzu. Company names, products/service names and logos used in this publication are trademarks and trade names of Shimadzu Corporation, its subsidiaries or its affiliates, whether or not they are used with trademark symbol "TM" or "®". Third-party trademarks and trade names may be used in this publication to refer to either the entities or their products/services, whether or not they are used with trademark symbol "TM" or "®". Shimadzu disclaims any proprietary interest in trademarks and trade names other than its own.

The information contained herein is provided to you "as is" without warranty of any kind including without limitation warranties as to its accuracy or completeness. Shimadzu does not assume any responsibility or liability for any damage, whether direct or indirect, relating to the use of this publication. This publication is based upon the information available to Shimadzu on or before the date of publication, and subject to change without notice.